

## Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd

### Beschreibung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch Gasphasenoxidation von Methanoldampf mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in Gegenwart eines Eisen und Molybdän enthaltenden Festbettkatalysators.

10

Die industriellen Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Methanol basieren auf zwei unterschiedlichen Verfahrensprinzipien, zum einen die Dehydrierung oder Oxidehydrierung von Methanol an Silber- oder Kupferkontakten, auch als Silberkontaktverfahren bekannt, und zum anderen die Methanoloxidation in Gegenwart von eisenhaltigen Molybdänoxid-Katalysatoren, insbesondere als Formox-Verfahren, bekannt.

15

Im Folgenden wird die Bezeichnung Formox-Verfahren für Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch Oxidation von Methanol in Gegenwart von eisenhaltigen Molybdänoxid-Katalysatoren verwendet.

20

Seit 1921 sind eine Vielzahl von derartigen Verfahren entwickelt worden. Häufig werden Katalysatoren mit einem atomaren Verhältnis von Molybdän zu Eisen zwischen 1,0 und 5,0 eingesetzt, die darüber hinaus geringe Mengen weiterer Oxide, wie  $V_2O_5$ ,  $CuO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CoO$  und  $P_2O_5$  enthalten können.

25

Die DE-A 1 144 252 beschreibt beispielsweise einen ungeträgerten Katalysator aus 78 bis 81 Gew.-% Molybdän(VI)oxid und 18 bis 19 Gew.-% Eisen(III)oxid, der unter sorgfältig kontrollierten Verfahrensbedingungen hergestellt wird: aus einer Mischung von wässrigen Lösungen eines Molybdates und eines Eisensalzes wird ein Eisenmolybdat ausgefällt, der Niederschlag wird zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser gewaschen, bis der Chlorgehalt des Filterkuchens weniger als 0,13 g Chlor pro 100 g Molybdän beträgt. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und bis zu einem Wassergehalt von 40 bis 50 % getrocknet. Der so erhaltene Filterkuchen wird gebrochen, einer mechanischen Behandlung unterworfen und dann in Körnerform übergeführt. Die Körner werden getrocknet und schließlich durch eine progressive thermische Behandlung aktiviert, wobei die Temperatur zunächst von 100°C innerhalb eines Zeitraums von nicht weniger als 4 h auf 400 bis 450°C erhöht und diese Endtemperatur wenigstens weitere 4 h gehalten wird. Dadurch soll insbesondere eine verbesserte mechanische Widerstandsfähigkeit erreicht werden, und zwar eine mittlere Bruchlast von 7,4 kg pro zylind-

30

35

40

risches Korn mit einem Durchmesser und einer Höhe von jeweils 3,5 mm. In der genannten Auslegeschrift wird ausgeführt, dass der Katalysator daher transportfähig sei.

Ein weiteres Herstellungsverfahren für Katalysatoren im Formox-Verfahren ist in der GB-B 1,080,508 beschrieben. Auch dieses Herstellungsverfahren beinhaltet sehr präzise Anweisungen: es wird von einem Eisenmolybdat-Katalysator ausgegangen, der fein aufgemahlen wird, gegebenenfalls nach einer Trocknung, unter Erhalt eines Basispulvers, das mit Wasser zu einer Masse enthaltend 37 bis 39 Gew.-% Wasser gemischt wird und wobei die Masse anschließend innerhalb von 90 min, bevorzugt innerhalb 1 h nach dem Mischen des Basispulvers mit Wasser pelletisiert wird. Der erhaltene Katalysator kennzeichnet sich insbesondere durch einen geringeren Anstieg des Druckverlustes beim Einsatz desselben im Vergleich zu bekannten Katalysatoren.

Einen verbesserten Katalysator für das Formox-Verfahren haben die Hiag-Werke AG in den Jahren 1963 bis 1966 unter der Bezeichnung FOX-HIAG® entwickelt. Dieser Katalysator kennzeichnet sich durch eine besondere Art der Formgebung sowie der Herstellung. Zwar liegen die Gehalte an Eisen sowie an Molybdän (18 bis 19%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beziehungsweise 81 bis 82 %  $\text{MoO}_3$ ) in den bekannten Bereichen, jedoch handelt es sich beim FOX-HIAG-Katalysator nicht um ein Gemisch der Oxide, sondern um eine definierte Verbindung mit der hypothetischen Gesamtformel  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{18}$ , die sich somit vom Ferrimolybdat  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  unterscheidet. Zur Herstellung dieser definierten Verbindung ist es notwendig, genau festgelegte Reaktionsbedingungen einzuhalten, die eine sorgfältigste Produktionskontrolle erfordern. Der Katalysator FOX-HIAG® hat eine Bruchlast von im Durchschnitt ca. 45 kg/cm<sup>2</sup>. Die optimale Arbeitstemperatur liegt um 350 °C, wobei Temperaturspitzen über 400 °C durch eine geeignete Wärmeabführung vermieden werden müssen.

Dennoch ist die Lebensdauer auch des Katalysators FOX-HIAG® begrenzt und beträgt je nach Belastung bis zu zwei Jahren. Die Betriebszeit einer Fahrperiode liegt je nach Belastung bis zu einem Jahr. Nach dieser Betriebszeit ist der Druckanstieg im Reaktor in der Regel so groß, dass ein wirtschaftlicher Durchsatz nicht mehr erzielt werden kann. Daher werden feine Katalysatorpartikel durch ein Sieb mit 3 mm Maschenweite abgetrennt und die verbleibenden größeren Partikel, nach Ergänzung der Fehlmenge von ca. 20% zur Wiederbefüllung recycelt (vgl. "Das HIAG/Lurgi-Formaldehydverfahren" in CAV 1973, Juni).

Die mechanische Festigkeit der für das Formox-Verfahren geeigneten Katalysatoren bleibt jedoch nach wie vor problematisch. Insbesondere bei erhöhter Temperatur, häufig oberhalb von 350°C, insbesondere oberhalb von 400°C, wird der Katalysator mechanisch geschädigt, es kommt zum Zerfall der Katalysatorpartikel. Dies führt zu erhöhten Druckverlusten in den Reaktionsrohren. Dadurch strömt weniger Reaktionsge-

misch durch die Reaktionsrohre, der konvektive Wärmetransport wird schlechter, mit der Folge, dass die Temperatur in den Reaktionsrohren ansteigt. Dies ist auch ein Sicherheitsrisiko, da es zu einer Überhitzung und im Extremfall zur Zerstörung des Reaktors kommen kann.

5

Als Reaktoren für das Formox-Verfahren wurden bislang in der Regel Rohrbündelapparate eingesetzt, mit Katalysatorfestbetten in den Rohren und einer die Rohre umströmenden Kühlflüssigkeit zur Ableitung der Reaktionswärme.

- 10 Der Durchmesser der Rohre ist nach oben durch die Abführung der Reaktionswärme über den zwischen den Rohren zirkulierenden Wärmeträger begrenzt: ist der Durchmesser der Kontaktrohre zu groß, kann die Reaktionswärme nicht mehr ausreichend abgeführt werden, es kommt zu lokalen Temperaturerhöhungen in den Rohren, zu so genannten Hot-spots, die zur Schädigung des Katalysators, insbesondere zur Alterung,  
15 zur Verringerung der mechanischen Stabilität, zur Reduzierung der Katalysatoraktivität und -selektivität führen. Die Rohre müssen daher mit kleinem Durchmesser, in der Regel im Bereich von 10 bis 40 mm, besonders von 10 bis 20 mm, insbesondere von 13 bis 17 mm, gewählt werden. Da die Gesamtzahl der in einem Reaktor unterzubringenden Rohre aus fertigungstechnischen, insbesondere schweißtechnischen und aus  
20 Stabilitätsgründen begrenzt ist, in der Regel auf maximal 40000 bis 50000 Rohre, ist auch die Kapazität von Rohrbündelreaktoren begrenzt. Eine weitere Begrenzung erfährt der Reaktor dadurch, dass zur Verhinderung von Hot-spots der Katalysator partiell vergiftet beziehungsweise mit Inertmaterial verdünnt werden muss. Dadurch wird die Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors "künstlich" verschlechtert.

25

- Rohrbündelreaktoren haben darüber hinaus den Nachteil, dass sie eine Isothermie über den Reaktorquerschnitt nur bedingt gewährleisten können, das heißt dass Temperaturunterschiede über den Reaktorquerschnitt nicht vollständig ausgeglichen werden können. Es ist jedoch bekannt, dass radiale Temperaturunterschiede im Wärmeträger- bzw. Kühlmittelstrom zu einer verstärkten Hot-spot-Erhöhung führen. So hat es  
30 sich beispielsweise gezeigt, dass ein radialer Temperaturunterschied von 1°C im Kühlmittel zu einer Hot-spot-Erhöhung zwischen 4 und 8°C, je nach Aktivität des Katalysators, führt.

- 35 Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, ein Formox-Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd zu Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, das insbesondere die Hot-spot-Problematik sowie die Problematik der begrenzten mechanischen Stabilität des Katalysators mit den sich daraus ergebenden sicherheitstechnischen Konsequenzen entschärft.

40

Entsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch Gasphasenoxidation von Methanoldampf mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in Gegenwart eines Festbettkatalysators gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Verfahren in einem Reaktor mit voneinander beabstandet, in Längsrichtung des Reaktors angeordneten Thermoblechplatten durchführt, die von einem Wärmeträger durchströmt sind, mit Zu- und Abführeinrichtungen für den Wärmeträger zu den Thermoblechplatten sowie mit Spalten zwischen den Thermoblechplatten, die mit dem Festbettkatalysator befüllt sind und in die der Methanoldampf sowie der molekulare Sauerstoff enthaltende Gasstrom eingeleitet werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht eingeschränkt bezüglich der konkreten Betriebsbedingungen für die Durchführung der Gasphasenoxidation von Methanoldampf mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom zur Herstellung von Formaldehyd in Gegenwart eines Eisen und Molybdän enthaltenden Festbettkatalysators. Derartige Verfahren werden allgemein in der vorliegenden Schrift als Formox-Verfahren bezeichnet.

Das Verfahren ist für alle bekannten, Eisen und Molybdän enthaltenden Festbettkatalysatoren geeignet, insbesondere für die eingangs beschriebenen Festbettkatalysatoren, besonders für Festbettkatalysatoren mit einem atomaren Verhältnis von Molybdän zu Eisen zwischen 1 und 5. Die Katalysatoren können als Vollkatalysatoren oder als Trägerkatalysatoren eingesetzt werden. Sie sind auch bezüglich der Geometrie nicht eingeschränkt und können insbesondere als Kugeln, Stränglinge oder Ringe vorliegen.

Thermoblechplatten sind plattenförmige Wärmeübertrager, d.h. überwiegend flächenförmige Gebilde, die einen mit Zu- und Abführleitungen versehenen Innenraum mit geringer Dicke im Verhältnis zur Fläche aufweisen.

Sie werden in der Regel aus Blechen, häufig aus Stahlblechen, insbesondere Edelstahlblechen, hergestellt. Je nach Anwendungsfall, insbesondere den Eigenschaften des Reaktionsmediums sowie des Wärmeträgers, können jedoch spezielle, insbesondere korrosionsfeste, aber auch beschichtete Werkstoffe zum Einsatz kommen. Die Zu- bzw. Abführeinrichtungen für die Wärmeträger sind in der Regel an einander entgegengesetzten Enden der Wärmetauschplatten angeordnet. Als Wärmeträger kommen häufig Wasser, aber auch Diphyl® (Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl) zum Einsatz, welche auch teilweise in einem Siedevorgang verdampfen; es ist auch der Einsatz anderer organischer Wärmeträger mit niedrigem Dampfdruck und auch ionischer Flüssigkeiten möglich.

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Wärmeträger ist in der DE-A 103 16 418 beschrieben. Bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die ein Sulfat-, Phosphat-, Borat-

oder Silikatanion enthalten. Besonders geeignet sind auch ionische Flüssigkeiten, die ein einwertiges Metall-Kation, insbesondere ein Alkalimetall-Kation, sowie ein weiteres Kation, insbesondere ein Imidazolium-Kation, enthalten. Vorteilhaft sind auch ionische Flüssigkeiten, die als Kation ein Imidazolium-, Pyridinium- oder Phosphonium-Kation enthalten.

Für plattenförmige Wärmeübertrager werden neben der Bezeichnung Thermoblechplatten die Begriffe Wärmetauscherplatten, Wärmeübertragerplatten, Thermobleche oder Thermoplaten weitgehend synonym verwendet.

Der Begriff Thermobleche oder Thermoblechplatten wird insbesondere für Wärmeübertragerplatten verwendet, deren einzelne, meistens zwei, Bleche durch Punkt- und/oder Rollnahtschweißungen miteinander verbunden und häufig unter Verwendung hydraulischen Drucks plastisch unter Kissenbildung ausgeformt sind.

Der Begriff Thermoblechplatten wird vorliegend im Sinne der obigen Definition verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Thermoblechplatten im Reaktor parallel zueinander angeordnet.

Für zylindrische Reaktoren ist auch eine radiale Anordnung der Thermoblechplatten, unter Freilassung eines zentralen Innenraumes sowie eines peripheren Kanals an den Reaktorwänden, vorteilhaft.

Der zentrale Innenraum, der in geeigneter Weise mit Zu- bzw. Abführeinrichtungen für das Reaktionsmedium zu beziehungsweise von den Zwischenräumen zwischen den Thermoblechplatten verbunden ist, kann grundsätzlich jede geometrische Form, beispielsweise die Form eines Vielecks, insbesondere die Form eines Dreiecks, eines Quadrats, eines bevorzugt regelmäßigen Sechsecks oder eines bevorzugten regelmäßigen Achtecks sowie auch eine im wesentlichen kreisförmige Gestalt aufweisen.

Bevorzugt erstrecken sich die Thermoblechplatten in Längsrichtung des Reaktors im Wesentlichen über die gesamte Länge des zylindrischen Reaktors mit Ausnahme der Reaktorenden.

Das Reaktionsmedium wird bevorzugt radial durch die Zwischenräume zwischen den Thermoblechplatten geführt.

Der periphere Kanal ist bevorzugt ringförmig. Er dient als Sammel- und/oder Verteilungskammer für das Reaktionsmedium. Der periphere Kanal kann durch eine geeignete

- Rückhalteeinrichtung, bevorzugt ein zylindrisches Sieb oder ein Lochblech von den Zwischenräumen zwischen den Thermoblechplatten getrennt sein; analog kann eine entsprechende Rückhalteeinrichtung die Zwischenräume zwischen den Thermoblechplatten vom zentralen Innenraum trennen. Diese Ausgestaltung ist besonders geeignet, da eine Reaktion unter Verwendung eines Festbett-Katalysators durchgeführt wird, der in die Zwischenräume zwischen den Thermoblechplatten eingebracht ist und dessen Austragung mit dem Reaktionsmedium durch entsprechende Wahl der Öffnungen in der Rückhalteeinrichtung verhindert werden soll.
- 10 Die Radialführung des Reaktionsmediums kann zentrifugal und/oder zentripetal erfolgen, wobei für den Fall, dass ein einziger Richtungssinn der radialen Stromführung vorgesehen ist, die zentrifugale Führung des Reaktionsmediums besonders vorteilhaft ist.
- 15 Die radiale Stromführung des Reaktionsmediums zwischen den radial angeordneten Thermoblechplatten hat den Vorteil eines niedrigen Druckverlustes. Da die Methanol-Oxidation unter Volumenzunahme abläuft, sind die Druckverhältnisse bei zentrifugaler Führung aufgrund der nach außen zunehmenden Abstände zwischen den Thermoblechplatten besonders günstig.
- 20 Bei radialer Stromführung des Reaktionsmediums durch die Zwischenräume zwischen den radial angeordneten Thermoblechplatten ändert sich die zur Verfügung stehende Wärmeaustauschfläche kontinuierlich. So nimmt die Austauschfläche bei zentrifugaler Führung des Reaktionsmediums kontinuierlich nach außen ab. Dadurch wird bei der vorliegenden Reaktion mit abnehmender Exothermie über den Reaktionsverlauf, eine Optimierung des Wärmeaustausches gewährleistet.
- 25 Die radiale Ausdehnung aller Thermoblechplatten ist bevorzugt gleich; eine Anpassung der Thermoblechplatten an die Behälterinnenwand des Reaktors ist somit nicht erforderlich, es können im Gegenteil Platten eines einzigen Bautyps eingesetzt werden.
- 30 Die radiale Ausdehnung der Thermoblechplatten liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,95 des Reaktorradius, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,9 des Reaktorradius.
- 35 Die Thermoblechplatten sind im Wesentlichen geradflächig ausgebildet. Dies bedeutet nicht, dass es sich um völlig ebene Gebilde handelt, sie können im Gegenteil insbesondere regelmäßig gebogen, gefaltet, geknickt oder gewellt sein. Die Thermoblechplatten werden nach bekannten Verfahren hergestellt.

- Bevorzugt können in den Thermoblechplatten periodisch profilierte Strukturelemente, insbesondere gewellte Platten, angeordnet sein. Derartige Strukturelemente sind als Mischelemente in statischen Mischern bekannt, und beispielsweise in DE-A 19623051 beschrieben, sie dienen vorliegend insbesondere zur Optimierung des Wärmeaustauschs. Zur Anpassung an das geforderte Wärmeprofil ist es möglich, eine höhere Plattendichte im äußeren Reaktorbereich gegenüber dem inneren Reaktorbereich vorzusehen, insbesondere zusätzliche Platten im äußeren Reaktorbereich mit geringerer radialer Ausdehnung gegenüber den übrigen Thermoblechplatten bevorzugt mit einer radialen Ausdehnung im Bereich von 0,1 bis 0,7, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 der radialen Ausdehnung der übrigen Thermoblechplatten. Die zusätzlichen Platten können dabei untereinander die gleichen Abmessungen aufweisen, es ist jedoch auch möglich, zwei oder mehrere Bautypen von zusätzlichen Platten einzusetzen, wobei sich die Bautypen untereinander durch ihre radiale Ausdehnung und/oder ihre Länge unterscheiden.
- Die zusätzlichen Thermoblechplatten sind bevorzugt symmetrisch zwischen den übrigen Thermoblechplatten angeordnet. Sie ermöglichen eine verbesserte Anpassung an das Temperaturprofil der Gasphasenoxidation.
- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Reaktor zur Verfügung gestellt, der aus zwei oder mehreren insbesondere abnehmbaren Reaktorschüssen aufgebaut ist. Insbesondere ist jeder Reaktorschuss mit jeweils einem getrennten Wärmeträgerkreislauf ausgestattet.
- Die einzelnen Reaktorschüsse sind mittels Flanschen nach Bedarf zusammensetzbar. Die Strömung des Reaktionsmediums zwischen zwei aufeinander folgenden Reaktorschüssen wird bevorzugt durch geeignete Umlenkmale gewährleistet, die eine Umlenk- und/oder Trennfunktion haben. Durch geeignete Wahl der Anzahl von Umlenklechen kann eine mehrfache Umlenkung des Reaktionsmediums erreicht werden.
- Es ist möglich, an einem oder mehreren der Reaktorschüsse Zwischeneinspeisungstellen für das Reaktionsmedium, insbesondere über den peripheren Kanal, vorzusehen. Dadurch können in vorteilhafter Weise die Reaktionsführung und der Temperaturverlauf optimiert werden.
- Es ist möglich, einen Reaktor mit mehreren Reaktorschüssen mit einem einzigen Wärmetauschkreislauf auszugestalten. In bevorzugter Weise können jedoch auch zwei oder mehrere getrennte Wärmetauschkreisläufe durch die Thermoblechplatten vorgesehen sein. Damit kann eine verbesserte Anpassung an unterschiedliche Wärmeaustauschanforderungen mit fortschreitender chemischer Reaktion erreicht werden.

Bevorzugt kann man das Verfahren in einem Reaktor durchführen, der mit einem oder mehreren quaderförmigen Thermoblechplattenmodulen ausgestattet ist, die jeweils aus zwei oder mehreren rechteckigen, parallel zueinander unter Freilassung jeweils eines Spaltes angeordneten Thermoblechplatten, gebildet sind.

Reaktoren mit Thermoblechplattenmodulen sind beispielsweise in DE-A 103 33 866 bekannt, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

10

Die Thermoblechplattenmodule sind aus jeweils zwei oder mehreren rechteckigen, parallel zueinander unter Freilassung jeweils eines Spaltes angeordneten Thermoblechplatten gebildet.

Die Thermoblechplatten sind aus korrosionsfreien Werkstoffen, vorzugsweise aus Edelstahl, beispielsweise mit der Werkstoffnummer 1.4541 bzw. 1.4404, 1.4571 bzw. 1.4406, 1.4539 aber auch 1.4547 oder aus anderen legierten Stählen, gefertigt.

Die Materialstärke der hierfür eingesetzten Bleche kann zwischen 1 und 4 mm, 1,5 und 3 mm, aber auch zwischen 2 und 2,5 mm, oder zu 2,5 mm gewählt werden.

In der Regel werden zwei rechteckige Bleche an ihren Längs- und Stirnseiten zu einer Thermoblechplatte verbunden, wobei eine Rollnaht oder seitliches Zuschweißen oder eine Kombination von beidem möglich ist, so dass der Raum, in dem sich später der Wärmeträger befindet, allseitig dicht ist. Vorteilhaft wird der Rand der Thermoblechplatten an oder schon in der seitlichen Rollnaht der Längskante abgetrennt, damit der schlecht oder nicht gekühlte Randbereich, in dem meist auch Katalysator eingebracht ist, eine möglichst geringe geometrische Ausdehnung hat.

Über die Rechteckfläche verteilt werden die Bleche miteinander durch Punktschweißung verbunden. Auch eine zumindest teilweise Verbindung durch gerade oder auch gebogene und auch kreisförmige Rollnähte ist möglich. Auch die Unterteilung des vom Wärmeträger durchströmten Volumens in mehrere getrennte Bereiche durch zusätzliche Rollnähte ist möglich.

35

Die Breite der Thermoblechplatten ist im Wesentlichen fertigungstechnisch begrenzt und kann zwischen 100 und 2500 mm, oder auch zwischen 500 und 1500 mm, liegen.

Die Länge der Thermoblechplatten ist abhängig von der Reaktion, insbesondere vom



Temperaturprofil der Reaktion, und kann zwischen 300 und 3000 mm, oder auch zwischen 500 und 1500 mm liegen.

5 Jeweils zwei oder mehrere Thermoblechplatten sind parallel und beabstandet zueinander, unter Bildung eines Thermoblechplattenmoduls, angeordnet. Dadurch entstehen zwischen unmittelbar benachbarten Blechplatten schachtartige Spalte, die an den engsten Stellen des Plattenabstandes beispielsweise eine Breite zwischen 8 und 50 mm, bevorzugt zwischen 10 und 30 mm, weiter bevorzugt zwischen 13 und 20, insbesondere von 14 mm, aufweisen.

10

Zwischen den einzelnen Thermoblechplatten eines Thermoblechplattenmodules können, z.B. bei großflächigen Platten, zusätzlich Distanzhalter eingebaut werden, um Verformungen vorzubeugen, welche Plattenabstand oder -position verändern können. Zum Einbau dieser Distanzhalter können Teilbereiche der Bleche durch zum Beispiel 15 kreisförmige Rollnähte vom Durchflussbereich des Wärmeträgers abgetrennt werden, um dort beispielsweise Löcher für Befestigungsschrauben der Distanzhalter in die Platten einbringen zu können.

20 Die mit Katalysatorpartikeln gefüllten Spalte eines Thermoblechplattenmodules können gegeneinander gedichtet, z.B. dichtgeschweißt sein oder auch prozessseitig zueinander Verbindung besitzen.

Zur Einstellung des gewünschten Spaltabstandes beim Zusammenfügen der einzelnen Thermoblechplatten zu einem Modul werden die Platten in ihrer Position und im Abstand 25 fixiert.

Die Schweißpunkte unmittelbar benachbarter Thermoblechplatten können sich gegenüberliegen oder versetzt zueinander sein.

30 In der Regel wird es aus fertigungstechnischen Gründen bevorzugt sein, bei der Anordnung mit zwei oder mehreren quaderförmigen Thermoblechplattenmodulen, dieselben mit jeweils gleichen Abmessungen auszubilden. Bei Anordnungen von 10 oder 14 Thermoblechplattenmodulen kann es für die Kompaktheit des Gesamtapparates vorteilhaft sein, zwei Modultypen mit unterschiedlicher Kantenlänge bzw. unterschiedli- 35 chem Kantenlängenverhältnis zu wählen.

Bevorzugt sind Anordnungen von 4, 7, 10 oder 14 Thermoblechplattenmodulen mit jeweils gleichen Abmessungen. Die in Strömungsrichtung sichtbare Projektionsfläche eines Moduls kann quadratisch sein, aber auch rechteckig mit einem Seitenverhältnis 40 von 1,1 aber auch 1,2. Vorteilhaft sind Kombinationen von 7, 10 oder 14 Modulen mit rechteckigen Modulprojektionen, so dass der Durchmesser der äußeren zylindrischen

Hülle minimiert wird. Besonders vorteilhafte geometrische Anordnungen sind erzielbar, wenn, wie oben aufgeführt, eine Anzahl von 4, 7 oder 14 Thermoblechplattenmodulen gewählt wird.

- 5     Vorteilhaft sollen hierbei die Thermoblechplattenmodule einzeln auswechselbar sein, beispielsweise bei Leckagen, Verformungen der Thermobleche oder bei Problemen, die den Katalysator betreffen.

- 10    Vorteilhaft sind die Thermoblechplattenmodule in jeweils einem rechteckigen Stabilisierungskasten angeordnet.

- 15    Jedes Thermoblechplattenmodul wird vorteilhaft durch eine geeignete Führung, beispielsweise durch die rechteckigen Stabilisierungskästen, mit seitlich durchgehender Wandung oder beispielsweise durch eine Winkelkonstruktion in Position gehalten.

- 20    In einer Ausführungsform sind die rechteckigen Stabilisierungskästen benachbarter Thermoblechplattenmodule gegeneinander abgedichtet. Dadurch wird eine Bypass-Strömung des Reaktionsgemisches zwischen den einzelnen Thermoblechplattenmodulen verhindert.

- 25    Durch den Einbau von quaderförmigen Thermoblechplattenmodulen in einen überwiegend zylindrischen Reaktor verbleiben am Rand zur zylindrischen Mantelwand relativ große freie Zwischenräume. In diesen Zwischenraum zwischen den Thermoblechplattenmodulen und dem Zylindermantel des Reaktors kann man vorteilhaft ein Inertgas einleiten.

- 30    Die quaderförmigen Thermoblechplattenmodule können nicht nur in zylindrische Reaktoren, sondern vorteilhaft auch Reaktoren mit polygonalen Querschnitten, insbesondere mit rechteckigen Querschnitten, eingebaut werden.

- 35    Es ist auch möglich, die Thermoblechplattenmodule nicht quaderförmig, sondern in Form von Viertelzylindern auszubilden, wobei in geeigneter Weise durch Anordnung von vier viertelzylinderförmigen Thermoblechplattenmodulen mit jeweils gleichen Abmessungen der Innenraum eines zylindrischen Reaktors optimal genutzt werden kann.

- 40    Bevorzugt kann man den Festbettkatalysator in den Spalten zwischen den Thermoblechplatten in Zonen mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität ausbilden, insbesondere in der Weise, dass man in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches zunächst eine Inertschüttung, anschließend eine katalytisch aktive Zone und schließlich bevorzugt eine weitere Inertschüttung, vorsieht. Die Länge der Inertschüttungen wird

dabei vorteilhaft bis zu jeweils etwa 0,5 m und die Länger der katalytisch aktiven Zone bis zu etwa 1,5 m, insbesondere im Bereich zwischen 0,5 und 0,65 m ausgebildet.

5 Weiterhin ist es vorteilhaft, den Festbettkatalysator im Bereich der katalytisch aktiven Zone mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches auszubilden, bevorzugt mit zunehmender katalytischer Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches.

10 Für das erfindungsgemäße Verfahren sind Katalysatorpartikel mit äquivalenten Partikeldurchmessern im Bereich von 2 bis 6 mm besonders geeignet. Der Begriff äquivalenter Partikeldurchmesser bezeichnet dabei in bekannter Weise das Sechsfache des Verhältnisses zwischen Volumen und Oberfläche des Partikels.

15 Das Verhältnis der Breite der Spalte zwischen den Thermoblechplatten zu den äquivalenten Partikeldurchmessern liegt bevorzugt zwischen 2 und 10, insbesondere zwischen 3 und 8, besonders bevorzugt zwischen 3 und 5.

20 Besonders vorteilhaft wird das Verfahren mit einer Leerspaltgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches bis 4,5 m/s, bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 2,5 m/s, besonders bevorzugt etwa 2 m/s.

25 Es ist gleichermaßen möglich, das Reaktionsgasgemisch und den Wärmeträger durch die Spalte beziehungsweise durch die Thermoblechplatten im Gegenstrom oder im Gleichstrom zu leiten, wobei eine Gleichstromführung bevorzugt ist.

30 Besonders vorteilhaft ist eine Verfahrensführung, wonach man das Reaktionsgemisch, das dem Reaktor zur Oxidation von Methanoldampf nach dem Formox-Verfahren entnommen wird, unmittelbar in einen Nachkühler einleitet, der bevorzugt mit Thermoblechplatten ausgestattet ist, durch die ein Kühlmedium strömt und wobei im Nachkühler das Reaktionsgasgemisch auf eine Temperatur unterhalb von 150 C, bevorzugt auf eine Temperatur unterhalb von 110 C abgekühlt wird.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die Problematik der begrenzten mechanischen Festigkeit von üblicherweise in Formox-Verfahren eingesetzten Festbettkatalysatoren entschärft wird. Darüber hinaus neigen die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren in Spalten angeordneten Festbettkatalysatoren bedeutend weniger zum "Verstopfen" gegenüber Katalysatorfestbetten, die in Kontaktrohren mit engem Rohrdurchmesser eingebracht sind.

40 Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung näher erläutert.

In den Figuren bezeichnen gleiche Bezugsziffern jeweils gleiche oder entsprechende Merkmale.

Es zeigen im Einzelnen:

- 5
- Figur 1A eine bevorzugte Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren, Querschnitt, mit Längsschnittdarstellung in Figur 1B,
- 10
- Figur 2A eine Querschnittsdarstellung durch eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren, mit Längsschnittdarstellung in Figur 2B,
- Figur 3A eine weitere bevorzugte Ausführungsform im Querschnitt, mit Längsschnittdarstellung durch eine Thermoblechplatte in Figur 3B,
- 15
- Figur 4A eine andere Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren, mit Längsschnittdarstellung in Figur 4B,
- Figur 5 eine Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren, im Längsschnitt, mit Nachkühler.
- 20
- Figur 6 eine weitere Ausführungsform für einen Reaktor mit Nachkühler,
- Figur 7A eine Querschnittsdarstellung durch eine zusätzliche Ausführungsform, mit Längsschnittdarstellung in Figur 7B und Ausschnitt in Figur 7C,
- 25
- Figuren 8A bis 8C unterschiedliche Anordnungen von Thermoblechplattenmodulen, im Querschnitt,
- 30
- Figur 9 einen Querschnitt durch eine weitere bevorzugte Ausführungsform und
- Figuren 10A und 10B Darstellungen von Spalten zwischen Thermoblechplatten.
- 35
- Die Querschnittsdarstellung in Figur 1A zeigt einen Schnitt durch einen Reaktor 1 mit darin, parallel zueinander angeordneten Thermoblechplatten 2, die Spalte 5 zwischen den Thermoblechplatten freilassen, wobei die Spalte 5 mit einem Feststoffkatalysator befüllt ist. Für den durch die Thermoblechplatten 2 zirkulierenden Wärmeträger sind
- 40
- Zu- und Abführleitungen 3 beziehungsweise 4 vorgesehen. Das Reaktionsgemisch

strömt beispielhaft von oben nach unten durch den Reaktor. Die umgekehrte Strömungsführung, von unten nach oben, ist jedoch gleichfalls möglich.

5 Die Längsschnittdarstellung in Figur 1B verdeutlicht die Ausbildung der Thermoblechplatten 2 und die Anordnung der Zu- beziehungsweise Abführleitungen 3 beziehungsweise 4 im Reaktor 1.

10 Die Querschnittdarstellung in Figur 2A zeigt einen Reaktor 1 mit radial darin angeordneten Thermoblechplatten 2, mit Spalten 5 zwischen den Thermoblechplatten 2, die mit dem Feststoffkatalysator befüllt sind.

Im zentralen Innenraum 6 ist ein Dummy-Körper angeordnet, um die Positionierung der Thermoblechplatten 2 zu verbessern und eine im Wesentlichen Längsströmung für das Reaktionsgemisch durch den Reaktor zu gewährleisten, wie dies insbesondere aus der Längsschnittdarstellung in Figur 2B, durch die Pfeile angedeutet, erkennbar ist.

15 In Figur 3A ist ein Querschnitt durch eine weitere Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt, ohne Anordnung eines Dummy-Körpers im zentralen Innenraum 6. R bezeichnet den Radius des Reaktors und r die Ausdehnung jeder Thermoblechplatte in Richtung des Reaktorradius R. Die Längsschnittdarstellung durch eine Thermoblechplatte 2 in Figur 3B zeigt Rollnähte 7 für eine Strömungsführung des Wärmeträgers durch die Thermoblechplatten 2, bei der Totzonen vermieden werden.

25 Die Querschnittdarstellung in Figur 4A zeigt eine weitere Ausführungsform mit einem peripheren Kanal 8 zum Sammeln und Weiterleiten des Reaktionsgasgemisches. Die Längsschnittdarstellung in Figur 4B verdeutlicht das Strömungsprofil für das Reaktionsgasgemisch, insbesondere auch durch den zentralen Innenraum 6 und den peripheren Kanal 8, wobei das Reaktionsgasgemisch die Spalte 5 zwischen den Thermoblechplatten 2 radial durchströmt.

30 Die Längsschnittdarstellung in Figur 5 zeigt einen Reaktor 1 mit Thermoblechplatten 2 und mit Zu- und Abführleitungen 3 beziehungsweise 4 für den Wärmeträger, sowie einen ebenfalls mit Thermoblechplatten 2 ausgestatteten Nachkühler 10.

35 Reaktor 1 und Nachkühler 10 sind unmittelbar, ohne dazwischen liegende Hauben, hintereinander angeordnet.

40 Die Längsschnittdarstellung in Figur 6 zeigt einen Reaktor 1 mit Thermoblechplatten 2 und Zu- beziehungsweise Abführleitungen 3 beziehungsweise 4 für den Wärmeträger, mit nachgeschaltetem Nachkühler 10, der ebenfalls mit Thermoblechplatten 2 ausges-

tattet ist, wobei der Reaktor 1 wie auch der Nachkühler 10 jeweils zwei Hauben aufweisen.

- 5 Die Querschnittsdarstellung in Figur 7 zeigt eine Anordnung von acht Thermoblechplattenmodulen 9 in einem quaderförmigen Reaktor 1, mit Längsschnittdarstellung in Figur 7B und Ausschnitt unter Verdeutlichung der Thermoblechplatten 2 und der Spalte 5 in Figur 7C.

- 10 Die Figuren 8A bis 8C zeigen Anordnungen von 4, einem beziehungsweise 7 Thermoblechplattenmodulen 9 in jeweils einem zylindrischen Reaktor 1, im Querschnitt.

Figur 9 zeigt einen Querschnitt durch einen Reaktor 1 mit vier im Querschnitt viertelformförmigen Thermoblechplattenmodulen 2.

- 15 Figur 10A zeigt einen Längsschnitt durch einen Spalt 5 mit drei übereinander angeordneten Zonen, wobei in den beiden äußeren, jeweils schräg schraffierten Zonen Inertmaterial eingefüllt ist und in der mittleren, gekreuzt schraffierten Zone der Festbettkatalysator eingefüllt ist.

- 20 Die Darstellung in Figur 10B verdeutlicht die Ausbildung der Thermoblechplatten 2 und des dazwischen liegenden Spaltes 5, mit darin enthaltenem Festbettkatalysator, mit äquivalentem Partikeldurchmesser  $d_p$ . Aus der Figur ist zu erkennen, dass als Breite  $s$  des Spaltes 5 der kleinste Abstand zwischen zwei unmittelbar benachbarten Thermoblechplatten 2 bezeichnet wird.

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch Gasphasenoxidation von Methanoldampf mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in Gegenwart eines Eisen und Molybdän enthaltenden Festbettkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren in einem Reaktor (1) mit voneinander beabstandet, in Längsrichtung des Reaktors (1) angeordneten Thermoblechplatten (2) durchführt, die von einem Wärmeträger durchströmt sind, mit Zu- und Abführeinrichtungen (3, 4) für den Wärmeträger zu den Thermoblechplatten (2) sowie mit Spalten (5) zwischen den Thermoblechplatten (2), die mit dem Festbettkatalysator befüllt sind und in die der Methanoldampf sowie der molekularen Sauerstoff enthaltende Gasstrom eingeleitet werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermoblechplatten (2) im Reaktor (1) parallel zueinander angeordnet sind.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) zylindrisch ist und dass die Thermoblechplatten (2) unter Freilassung eines zentralen Innenraums (6) sowie eines peripheren Kanals (8) im zylindrischen Reaktor (1) radial angeordnet sind und dass der Methanoldampf sowie molekularen Sauerstoff enthaltende Gasstrom bevorzugt radial in die Spalte (5) zwischen den Thermoblechplatten (2) zugeführt wird.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die radiale Ausdehnung ( $r$ ) der Thermoblechplatten (2) 0,1 bis 0,95 des Reaktorradius ( $R$ ), bevorzugt 0,3 bis 0,9 des Reaktorradius ( $R$ ) beträgt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) aus zwei oder mehreren, insbesondere abnehmbaren Reaktorschüssen aufgebaut ist und dass bevorzugt jeder Reaktorschuss mit getrenntem Wärmeträgerkreislauf ausgestattet ist.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) mit einem oder mehreren quaderförmigen Thermoblechplattenmodulen (9) ausgestattet ist, die jeweils aus zwei oder mehreren rechteckigen, parallel zueinander unter Freilassung jeweils eines Spaltes (5) angeordneten Thermoblechplatten (2), gebildet sind.
- 35 40

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) vier viertelzylinderförmige Thermoblechplattenmodule (9) mit jeweils gleichen Abmessungen aufweist.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) zwei oder mehrere quaderförmige Thermoblechplattenmodule (9) mit jeweils gleichen Abmessungen aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) 4, 7,  
10 10 oder 14 Thermoblechplattenmodule (9) umfasst.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermoblechplatten (2) aus jeweils zwei rechteckigen Blechen gebildet sind, die an ihren Längs- und Stirnseiten durch Rollnahtschweißung verbunden sind, wobei  
15 bei der über die Rollnaht nach außen abstehende Rand der Bleche am Außenrand der Rollnaht oder in der Rollnaht selbst abgetrennt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) zylindrisch ist und dass in den Zwischenraum zwischen den  
20 Thermoblechplattenmodulen (9) und dem Zylindermantel des Reaktors (1) ein Inertgas eingeleitet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man den Festbettkatalysator in den Spalten (5) in Zonen mit unterschiedlicher  
25 katalytischer Aktivität ausbildet, insbesondere dass man in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches zunächst eine Inertschüttung, anschließend eine katalytisch aktive Zone und schließlich bevorzugt eine weitere Inertschüttung vorsieht.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man den Festbettkatalysator im Bereich der katalytisch aktiven Zone mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches ausbildet, bevorzugt mit zunehmender katalytischer Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches.  
30
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Festbettkatalysator einsetzt, der aus Partikeln mit einem äquivalenten Partikeldurchmesser ( $d_p$ ) im Bereich von 2 bis 6 mm gebildet ist.  
35
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 6 bis 14, gekennzeichnet durch eine Breite (s) der Spalte (5) im Bereich zwischen 8 und 50 mm, bevorzugt im  
40



Bereich zwischen 13 und 20 mm, insbesondere von 14 mm und durch ein Verhältnis der Breite der Spalte (5) zu den äquivalenten Partikeldurchmessern ( $s/d_p$ ) zwischen 2 und 10, bevorzugt zwischen 3 und 8, besonders bevorzugt zwischen 3 und 5.

5

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, gekennzeichnet durch eine Leerspaltgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches in den Spalten (5) bis 4,5 m/s, bevorzugt im Bereich zwischen 1,0 und 2,5 m/s, besonders bevorzugt von etwa 2 m/s.

10

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgasgemisch dem Reaktor (1) entnommen wird, unmittelbar in einen Nachkühler (10) eingeleitet wird, der bevorzugt mit Thermoblechplatten ausgestattet ist, durch die ein Kühlmedium strömt, und wobei im Nachkühler (10) das Reaktionsgasgemisch auf eine Temperatur unterhalb von 150°C, bevorzugt auf eine Temperatur unterhalb von 110°C, abgekühlt wird.

15

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgasgemisch und den Wärmeträger im Gleichstrom durch den Reaktor (1) leitet.

20

FIG.1A

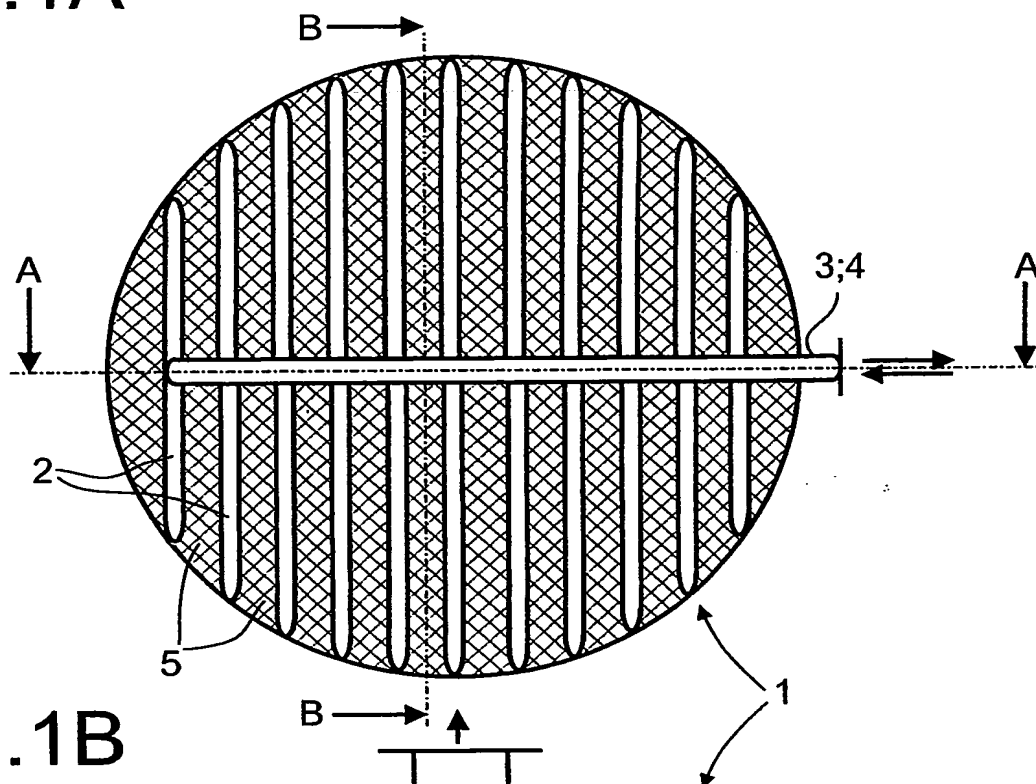


FIG.1B  
A-A

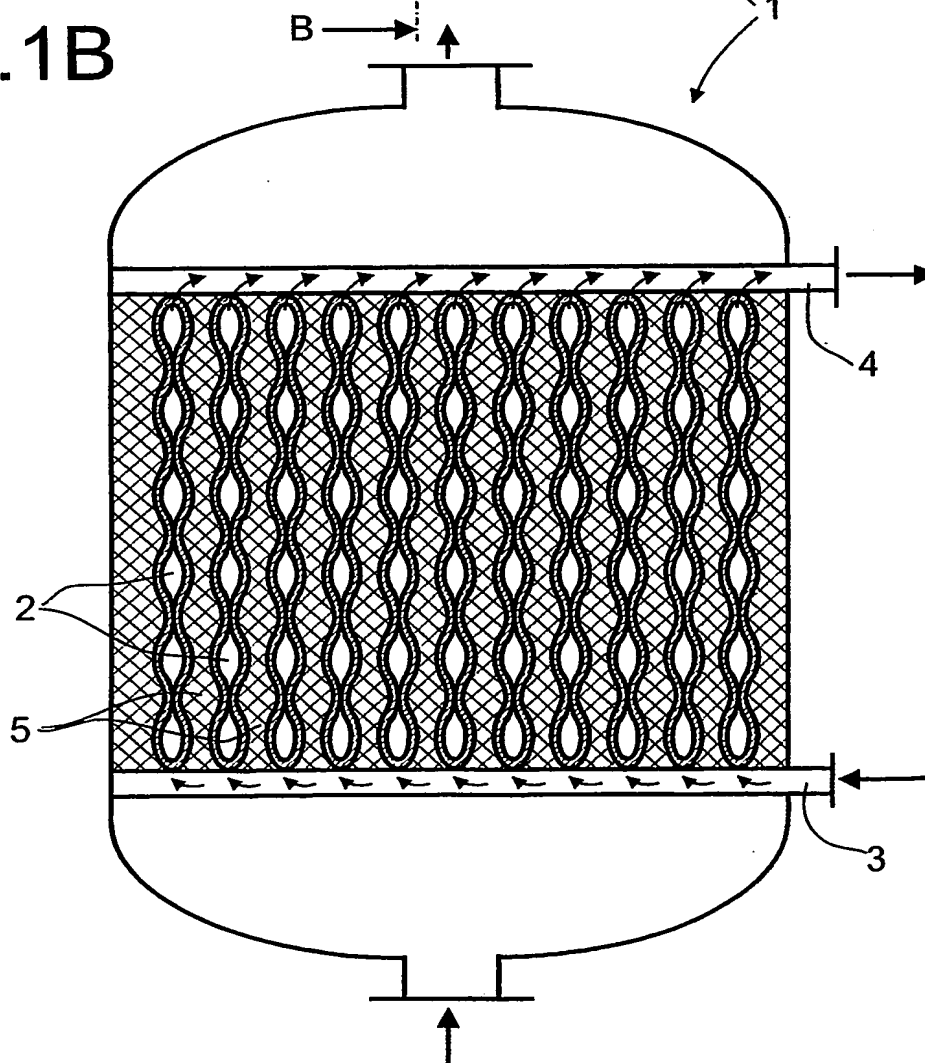


FIG.2A

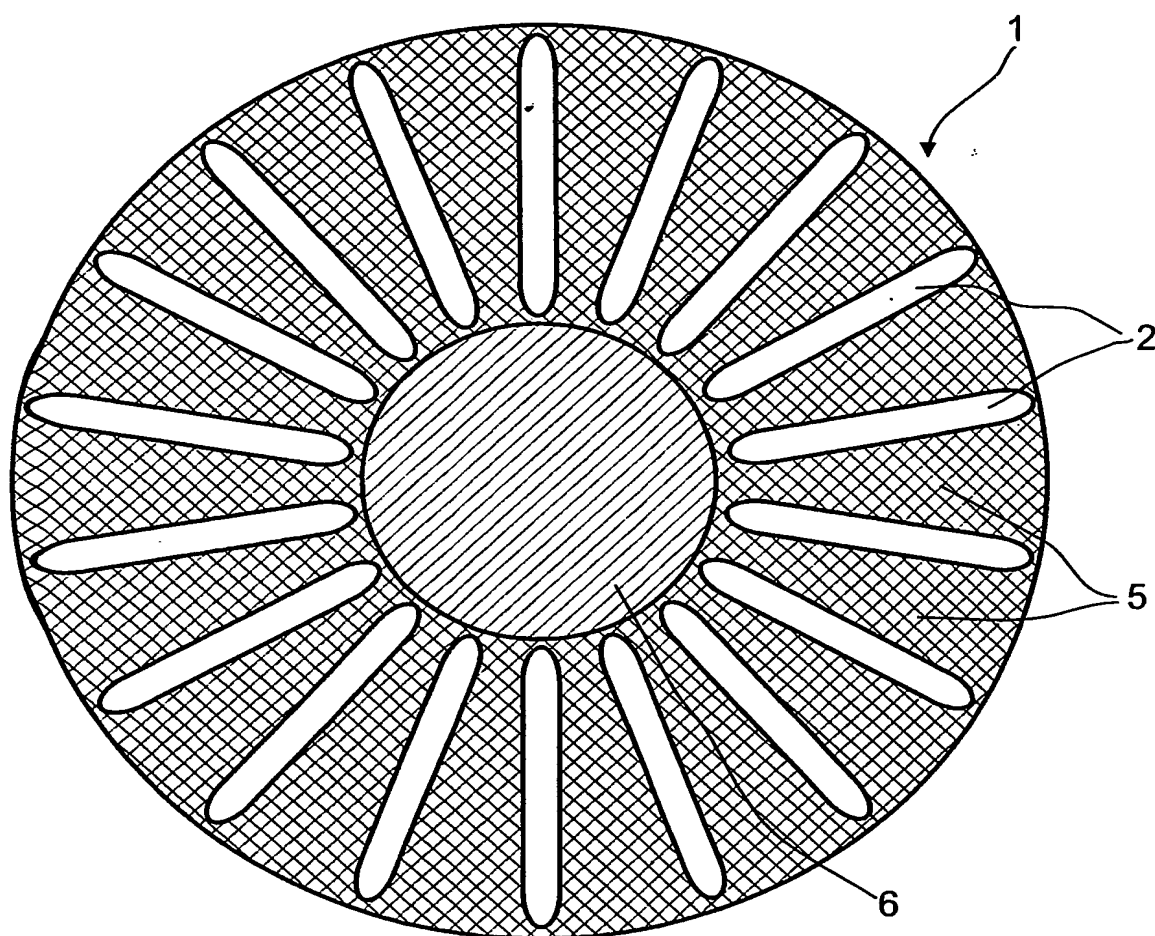


FIG.2B

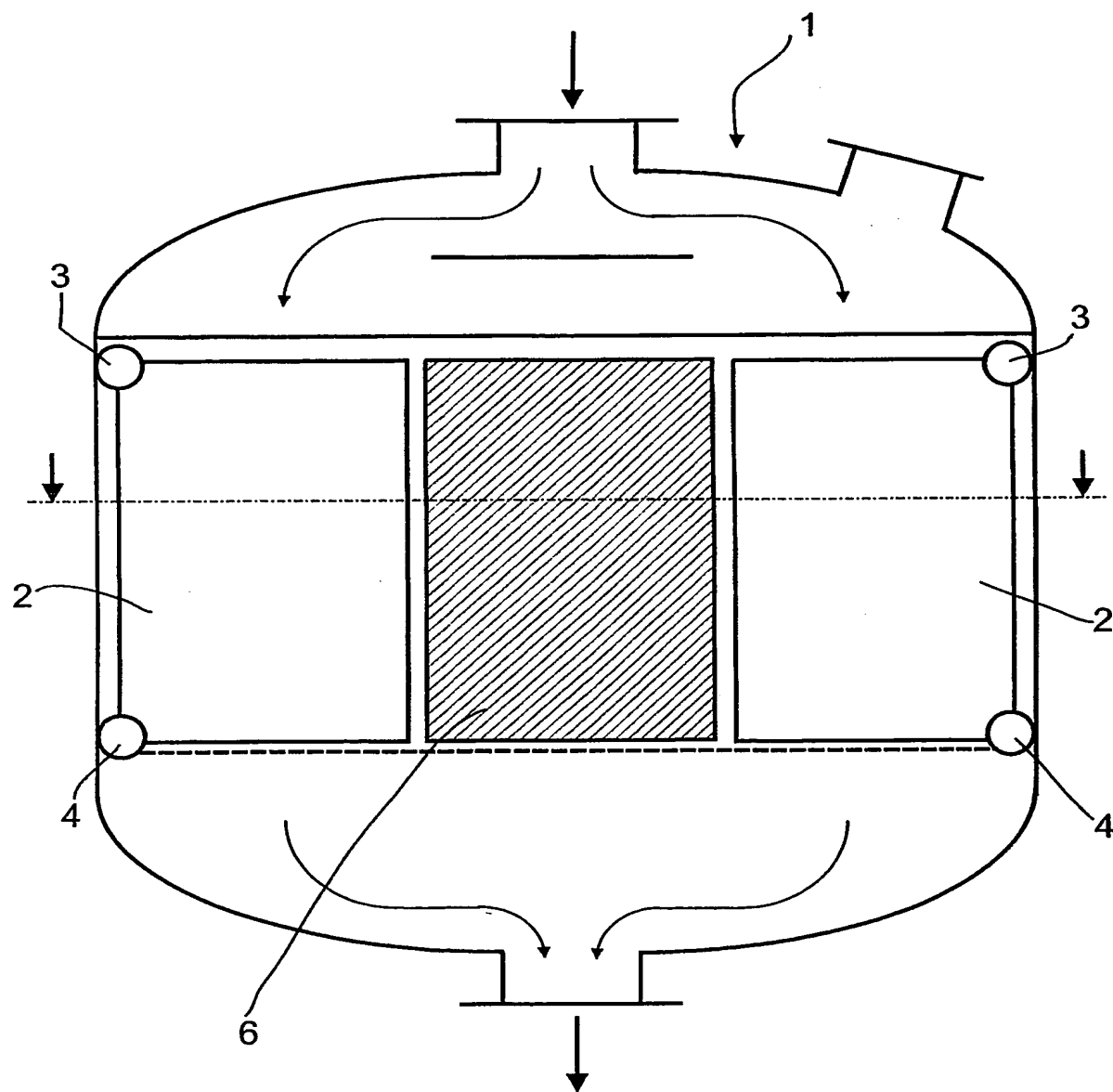


FIG.3A

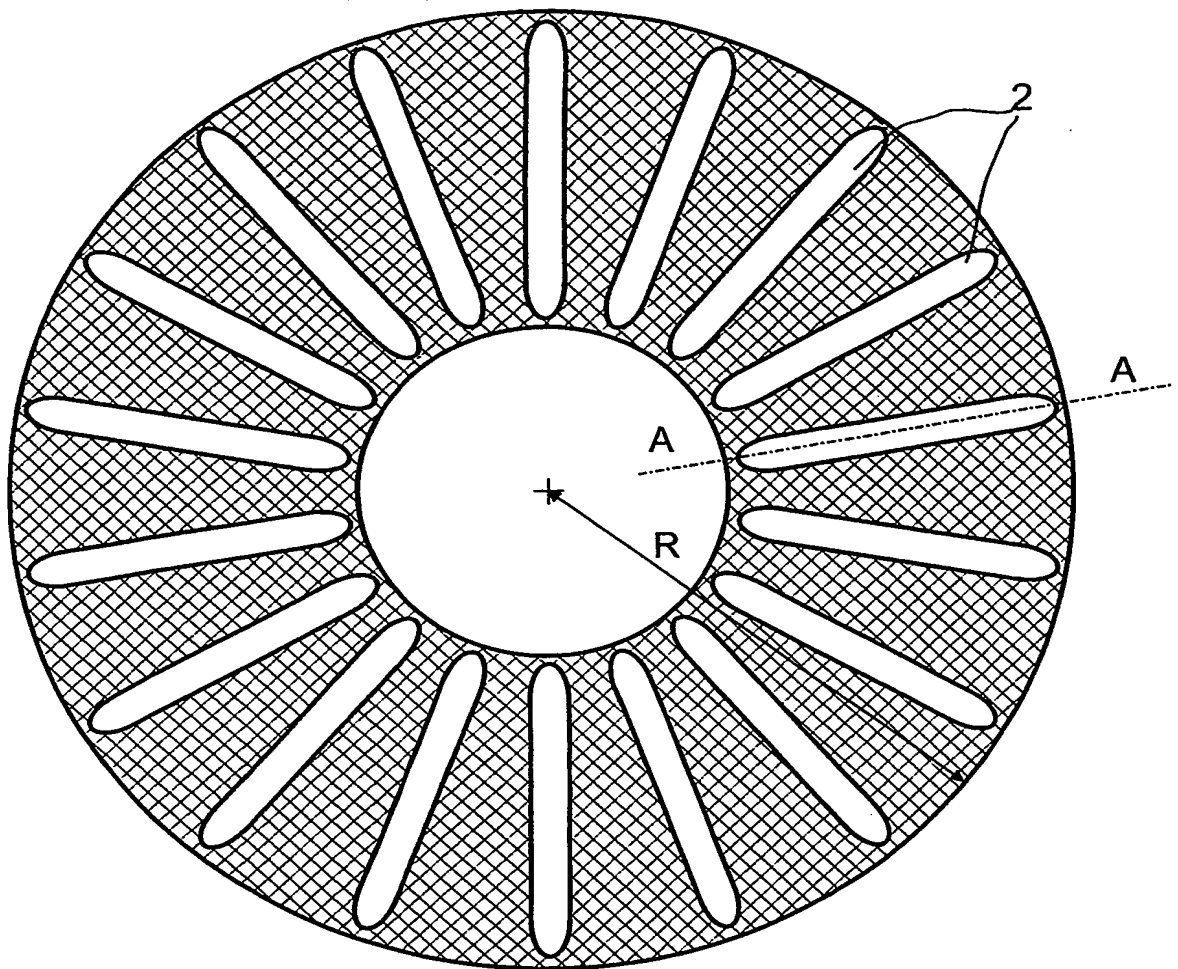
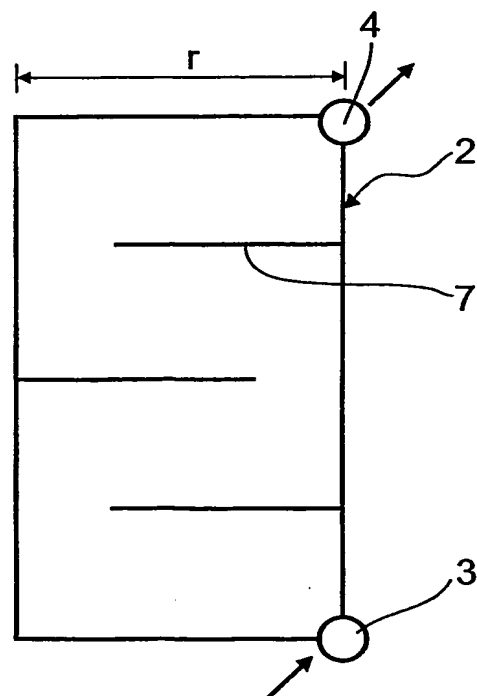
FIG.3B  
A-A

FIG.4B

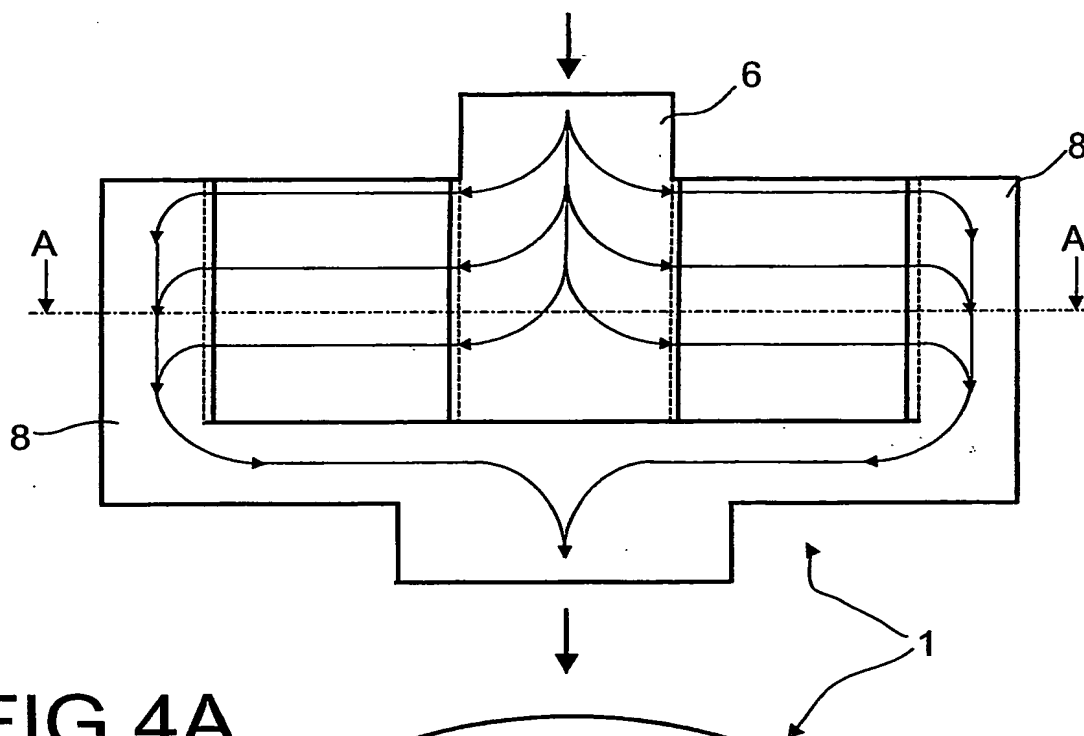


FIG.4A  
A-A

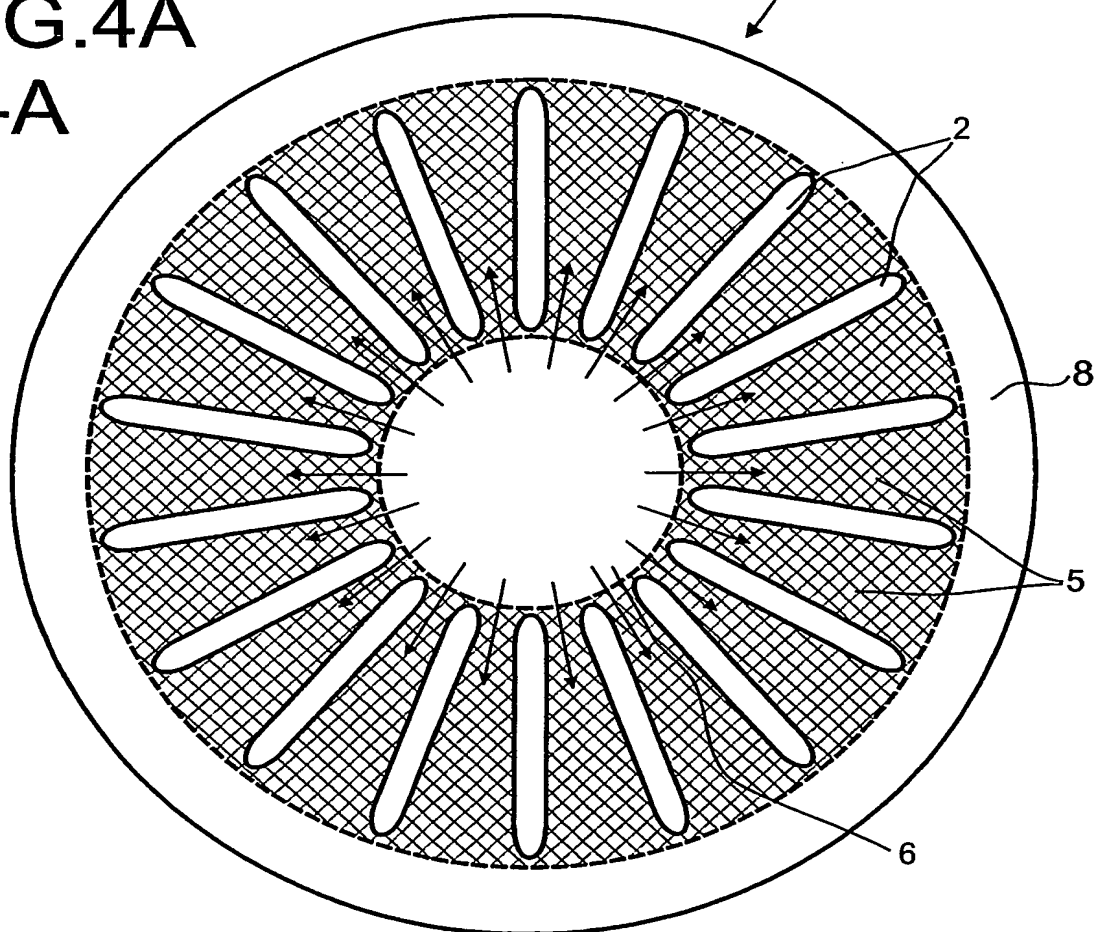


FIG.5

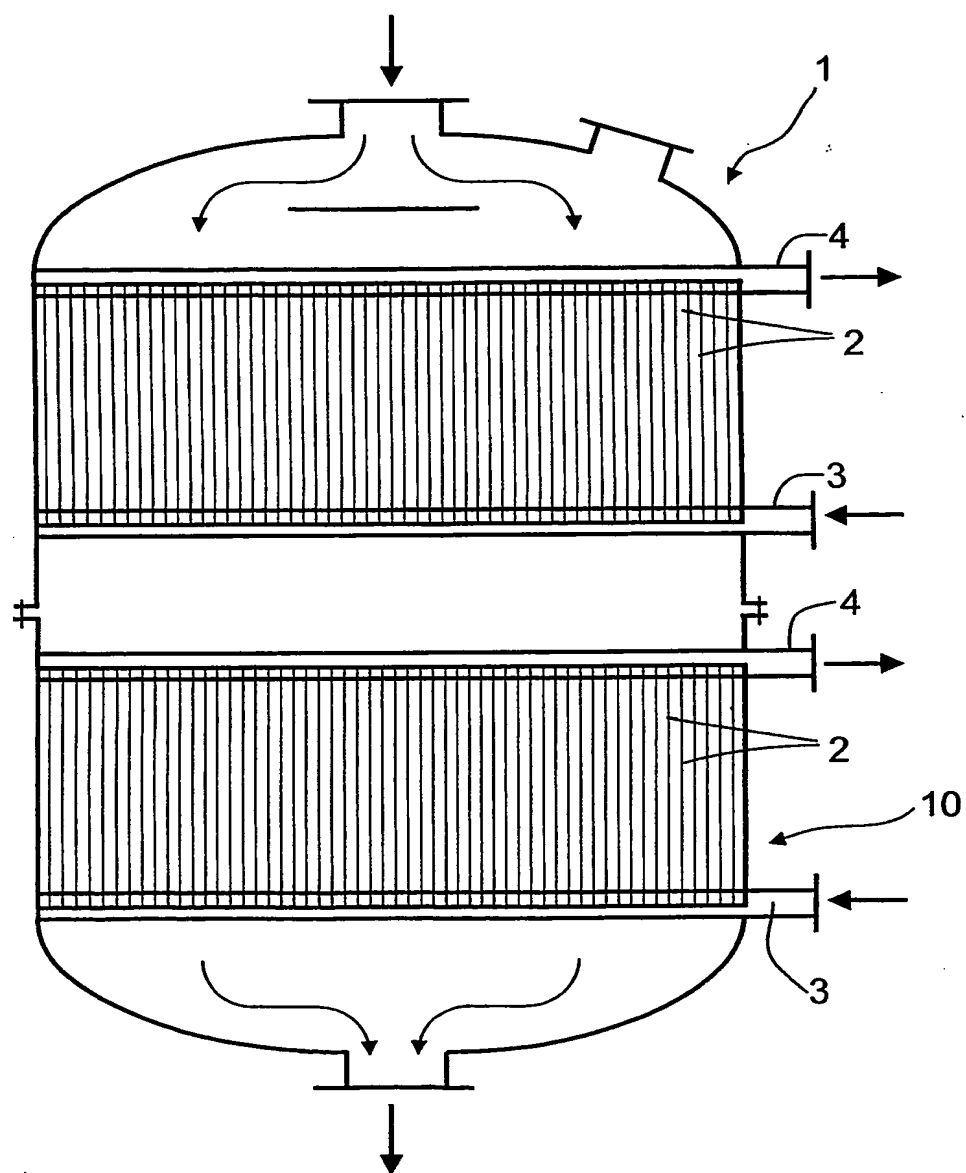


FIG.6

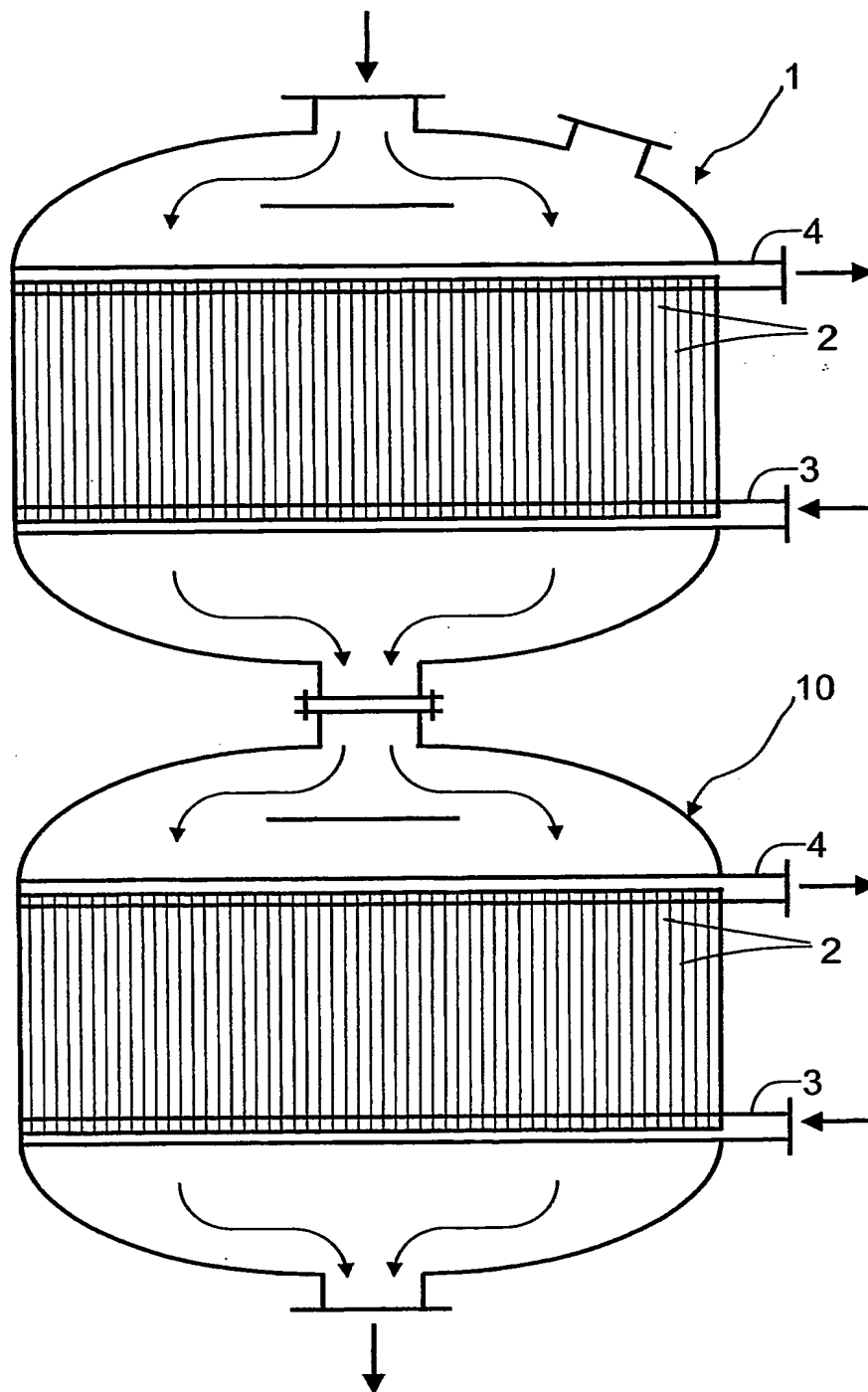




FIG.7A

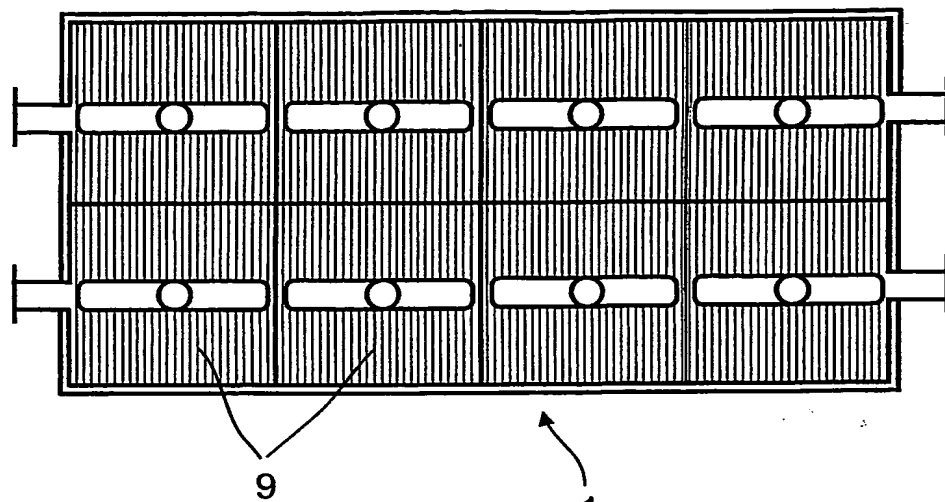


FIG.7B

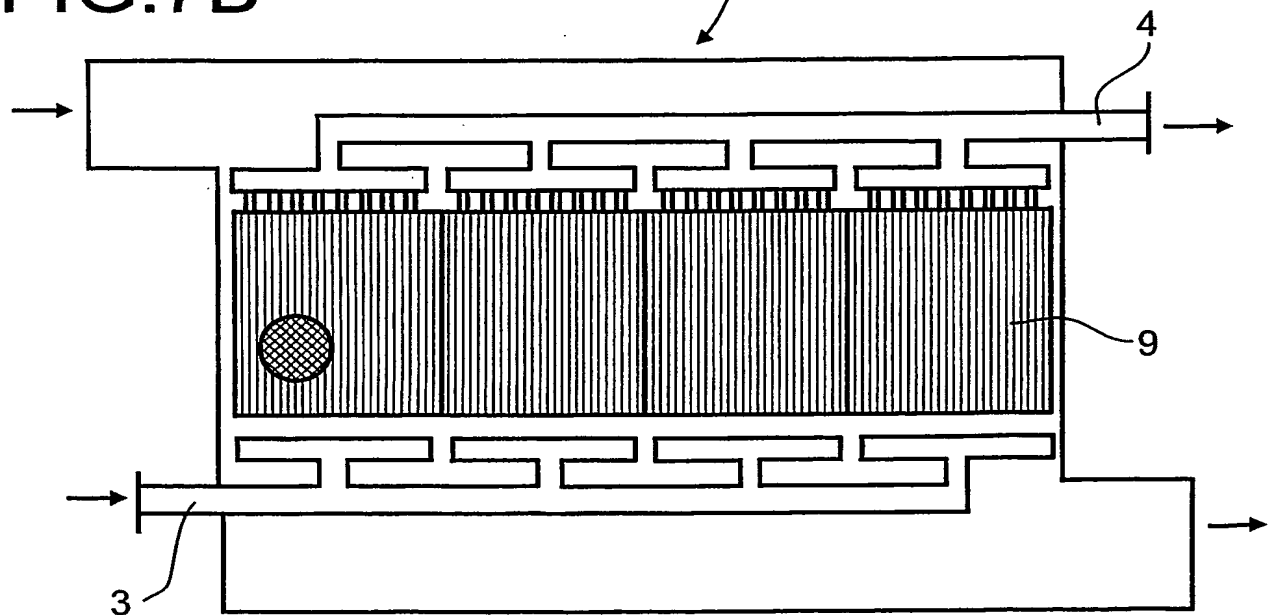


FIG.7C

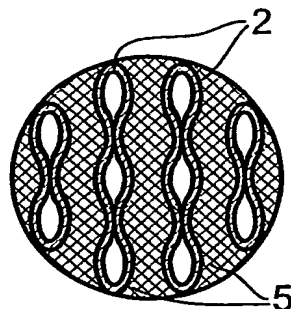


FIG.8A

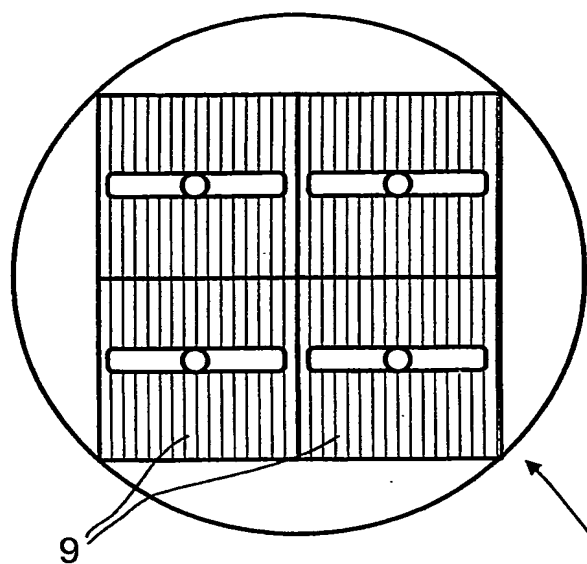


FIG.8B

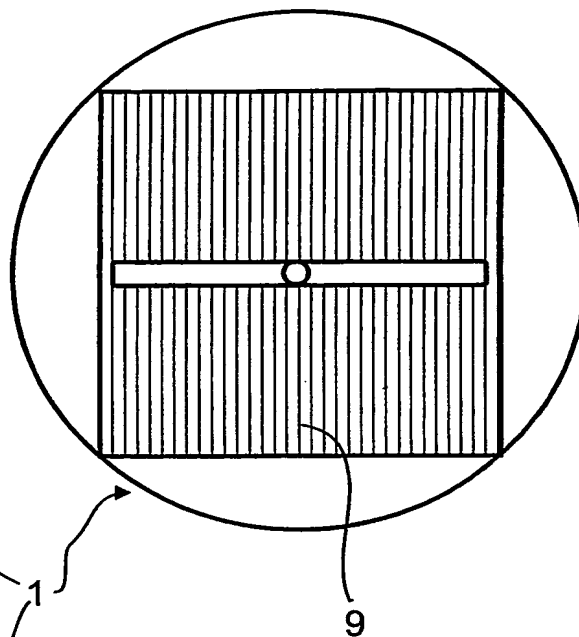


FIG.8C

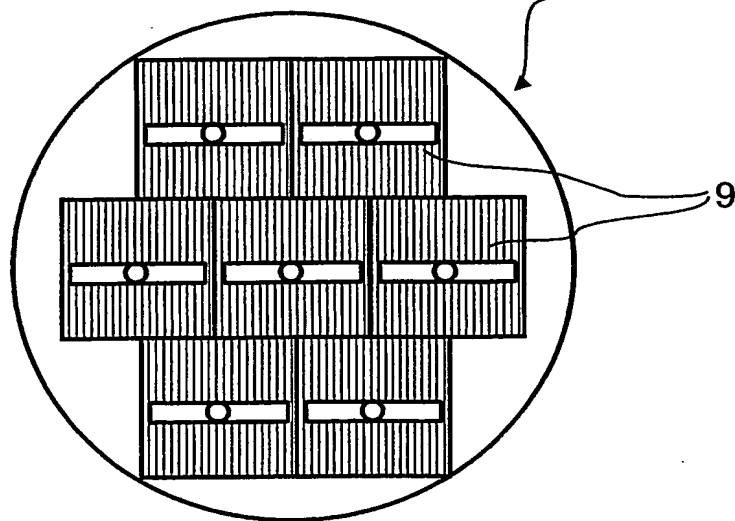


FIG. 9

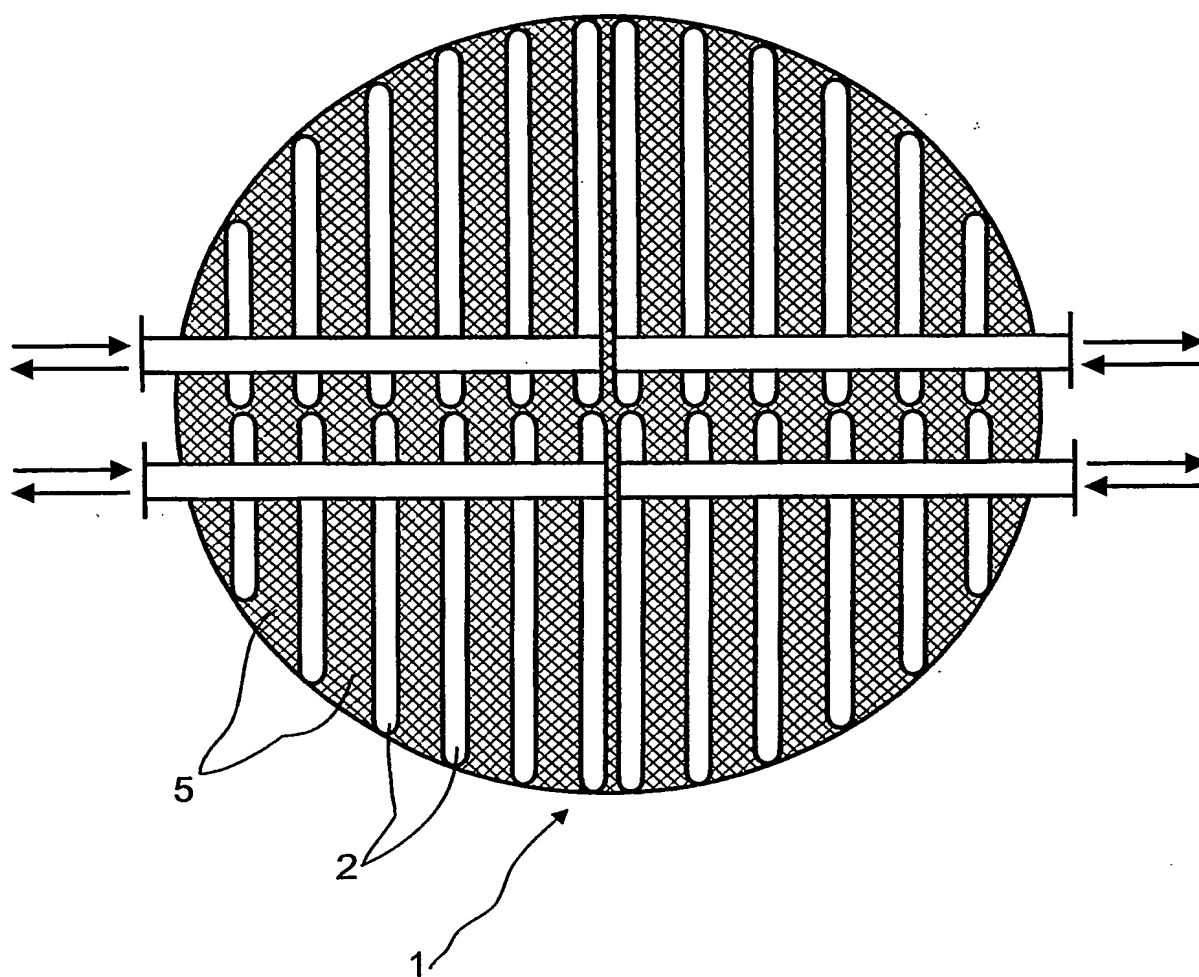


FIG.10A

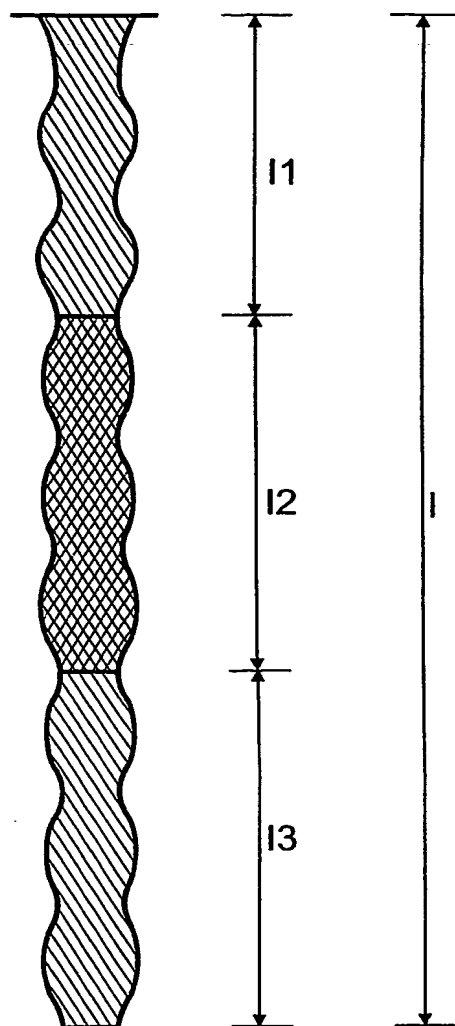
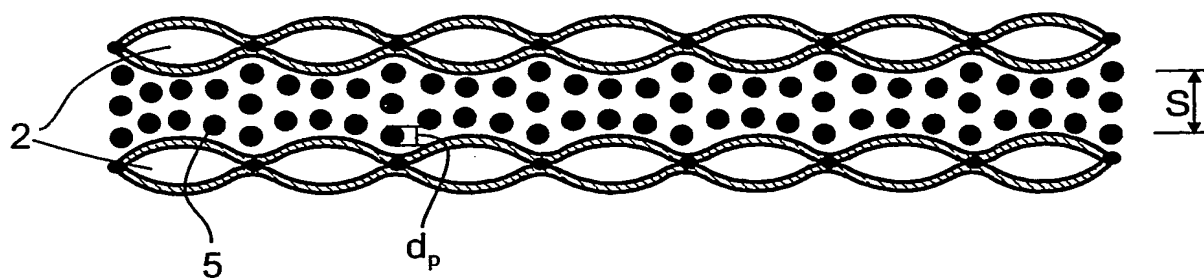


FIG.10B



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/068110 A (METHANOL CASALE S.A; FILIPPI, ERMANNO; RIZZI, ENRICO; TAROZZO, MIRCO) 6 September 2002 (2002-09-06) abstract page 1, line 25 - line 31 page 2, line 1 - line 6 page 5, line 7 - line 27; figure 1 claim 1	1-18
Y	DE 100 31 347 A1 (BASF AG) 4 January 2001 (2001-01-04) abstract column 1, line 1 - line 33 column 6, line 63 - line 67; figures 4a,4b column 6, line 68 - column 7, line 7; figure 5a  ----- -/--	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2005

Date of mailing of the international search report

05/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomasson, P

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 153 653 A (METHANOL CASALE S.A) 14 November 2001 (2001-11-14) abstract column 7, paragraph 60 - paragraph 66; figure 4 claim 1 -----	1-18
Y	US 3 420 783 A (STEN-AKE BERGSTRAND) 7 January 1969 (1969-01-07) cited in the application -----	1
A	abstract column 1, line 20 - line 27 -----	2-18
P,Y	EP 1 477 220 A (METHANOL CASALE S.A) 17 November 2004 (2004-11-17) abstract column 6, paragraph 54; figure 2 claim 1 -----	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/014672

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 02068110	A	06-09-2002	EP	1236505 A1	04-09-2002
			BR	0207668 A	25-02-2004
			CA	2438662 A1	06-09-2002
			WO	02068110 A1	06-09-2002
			EP	1363729 A1	26-11-2003
			MX	PA03007543 A	11-12-2003
			US	2002117294 A1	29-08-2002
DE 10031347	A1	04-01-2001	JP	2001038195 A	13-02-2001
EP 1153653	A	14-11-2001	EP	1153653 A1	14-11-2001
			AU	6591701 A	20-11-2001
			BR	0110625 A	29-04-2003
			CN	1427741 A	02-07-2003
			WO	0185331 A1	15-11-2001
			EP	1284813 A1	26-02-2003
			MX	PA02011102 A	25-06-2003
			US	2003175184 A1	18-09-2003
			US	2002018740 A1	14-02-2002
US 3420783	A	07-01-1969	BE	672560 A	16-03-1966
			DE	1282611 B	14-11-1968
			FI	42702 B	30-06-1970
			FR	1454768 A	28-12-1966
			GB	1080508 A	23-08-1967
			NL	128440 C	
			NL	6516865 A	29-06-1966
			NO	115249 B	09-09-1968
EP 1477220	A	17-11-2004	EP	1477220 A1	17-11-2004
			WO	2004101135 A1	25-11-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/068110 A (METHANOL CASALE S.A; FILIPPI, ERMANNO; RIZZI, ENRICO; TAROZZO, MIRCO) 6. September 2002 (2002-09-06) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 25 - Zeile 31 Seite 2, Zeile 1 - Zeile 6 Seite 5, Zeile 7 - Zeile 27; Abbildung 1 Anspruch 1	1-18
Y	DE 100 31 347 A1 (BASF AG) 4. Januar 2001 (2001-01-04) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 33 Spalte 6, Zeile 63 - Zeile 67; Abbildungen 4a, 4b Spalte 6, Zeile 68 - Spalte 7, Zeile 7; Abbildung 5a	1-18
	----- -/-- -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomasson, P



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 153 653 A (METHANOL CASALE S.A) 14. November 2001 (2001-11-14) Zusammenfassung Spalte 7, Absatz 60 - Absatz 66; Abbildung 4 Anspruch 1 -----	1-18
Y	US 3 420 783 A (STEN-AKE BERGSTRAND) 7. Januar 1969 (1969-01-07) in der Anmeldung erwähnt	1
A	Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 27 -----	2-18
P,Y	EP 1 477 220 A (METHANOL CASALE S.A) 17. November 2004 (2004-11-17) Zusammenfassung Spalte 6, Absatz 54; Abbildung 2 Anspruch 1 -----	1-18

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02068110	A	06-09-2002	EP	1236505 A1	04-09-2002
			BR	0207668 A	25-02-2004
			CA	2438662 A1	06-09-2002
			WO	02068110 A1	06-09-2002
			EP	1363729 A1	26-11-2003
			MX	PA03007543 A	11-12-2003
			US	2002117294 A1	29-08-2002
DE 10031347	A1	04-01-2001	JP	2001038195 A	13-02-2001
EP 1153653	A	14-11-2001	EP	1153653 A1	14-11-2001
			AU	6591701 A	20-11-2001
			BR	0110625 A	29-04-2003
			CN	1427741 A	02-07-2003
			WO	0185331 A1	15-11-2001
			EP	1284813 A1	26-02-2003
			MX	PA02011102 A	25-06-2003
			US	2003175184 A1	18-09-2003
			US	2002018740 A1	14-02-2002
US 3420783	A	07-01-1969	BE	672560 A	16-03-1966
			DE	1282611 B	14-11-1968
			FI	42702 B	30-06-1970
			FR	1454768 A	28-12-1966
			GB	1080508 A	23-08-1967
			NL	128440 C	
			NL	6516865 A	29-06-1966
			NO	115249 B	09-09-1968
EP 1477220	A	17-11-2004	EP	1477220 A1	17-11-2004
			WO	2004101135 A1	25-11-2004